

Rec'd PCT/PTO 05 OCT 2005
2004/830697

10/552482
2004



Europäisches
Patentamt

European
Patent Office

Office européen
des brevets

REC'D 08 JUL 2004

WIPO

PCT

Bescheinigung

Certificate

Attestation

Die angehefteten Unterla-
gen stimmen mit der
ursprünglich eingereichten
Fassung der auf dem näch-
sten Blatt bezeichneten
europäischen Patentanmel-
dung überein.

The attached documents
are exact copies of the
European patent application
described on the following
page, as originally filed.

Les documents fixés à
cette attestation sont
conformes à la version
initialement déposée de
la demande de brevet
européen spécifiée à la
page suivante.

Patentanmeldung Nr. Patent application No. Demande de brevet n°

03010122.4

**PRIORITY
DOCUMENT**
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

Der Präsident des Europäischen Patentamts;
Im Auftrag

For the President of the European Patent Office

Le Président de l'Office européen des brevets
p.o.

R C van Dijk

BEST AVAILABLE COPY



Europäisches
Patentamt

European
Patent Office

Office européen
des brevets

PCT/EP 2004/050697

04.05.2004

Anmeldung Nr:
Application no.: 03010122.4
Demande no:

Anmeldetag:
Date of filing: 05.05.03
Date de dépôt:

Anmelder/Applicant(s)/Demandeur(s):

Sika Technology AG
Zugerstrasse 50
6340 Baar
SUISSE

Bezeichnung der Erfindung/Title of the invention/Titre de l'invention:
(Falls die Bezeichnung der Erfindung nicht angegeben ist, siehe Beschreibung.
If no title is shown please refer to the description.
Si aucun titre n'est indiqué se referer à la description.)

Mannichbasen und Herstellungsverfahren von Mannichbasen

In Anspruch genommene Priorität(en) / Priority(ies) claimed / Priorité(s)
revendiquée(s)
Staat/Tag/Aktenzeichen/State/Date/File no./Pays/Date/Numéro de dépôt:

Internationale Patentklassifikation/International Patent Classification/
Classification internationale des brevets:

C08G59/00

Am Anmeldetag benannte Vertragstaaten/Contracting states designated at date of
filing/Etats contractants désignées lors du dépôt:

AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR HU IE IT LU MC NL
PT RO SE SI SK TR LI

SIKA TECHNOLOGY AG**Zugerstr. 50****CH-6340 Baar****(Schweiz)**

5

**MANNICHBASEN UND HERSTELLUNGSVERFAHREN VON
MANNICHBASEN****Technisches Gebiet**

- 10 Die Erfindung betrifft neuartige Mannichbasen sowie neue Verfahren zur Herstellung von Mannichbasen.

Stand der Technik

- 15 Mannichbasen sind schon lange bekannt. Phenol als Ausgangsmaterial hat den grossen Nachteil, dass die daraus hergestellten Mannichbasen noch Anteile von unreaktiertem Phenol enthalten. Aufgrund der Toxizität von Phenol sind auf Phenol basierende Mannichbasen für viele Marktbereiche nicht einsetzbar. Deshalb sind grosse Bestrebungen getätigt worden, Phenol-
- 20 Basis von Nonylphenol oder p-tert.- Butylphenol oder Cardanol entwickelt und kommerzialisiert.

- Mannichbasen werden vor allem als Beschleuniger für Epoxidharze oder als Härter für Epoxidharze und Polyurethane eingesetzt. WO 00/15687 beschreibt beispielsweise einen Mannichbasen-Beschleuniger, welcher durch
- 25 Transaminierung einer Mannichbase mit einem Amin hergestellt wird.

- Ein grosser Nachteil bekannter Mannich-Härter ist die hohe Viskosität, die bei deren Herstellung aufgrund der Bildung von Oligomeren und Nebenprodukten entsteht. Aufgrund dessen werden die Mannichbasen-Härter üblicherweise in Abmischung von üblichen Polyaminen eingesetzt. Die
- 30 Zumischung zusätzlicher Polyamine wirkt sich jedoch meist negativ auf die Eigenschaften der ausgehärteten Epoxidharz-Zusammensetzung aus.

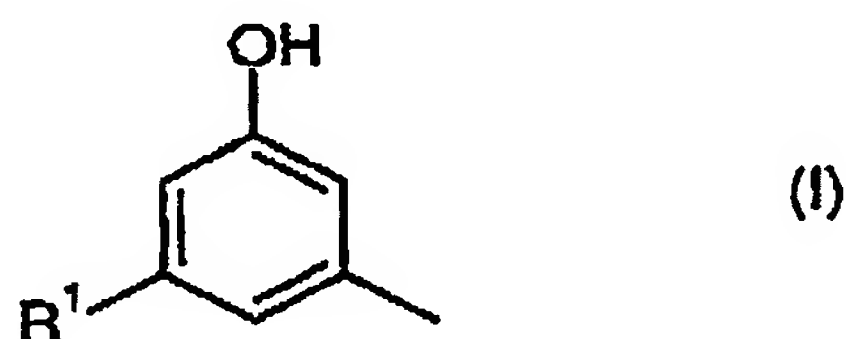
Darstellung der Erfindung

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, neuartige Mannichbasen herzustellen, welche als Härter in zweikomponentigen Epoxidharz- und Polyurethan-Zusammensetzungen eingesetzt werden können und frei von
5 Phenol sind.

Es wurde gefunden, dass Mannichbasen gemäss Anspruch 1 diese Eigenschaften zeigen und damit die Probleme des Standes der Technik überwunden werden konnten. Weiterhin wurde ein zweistufiges Herstellverfahren zur Herstellung von Mannichbasen gefunden, welches zu
10 niedrigerer Viskosität der Mannichbasen führt.

Weg zur Ausführung der Erfindung

Die vorliegende Erfindung betrifft neuartige Mannichbasen zu deren Herstellung mindestens eine phenolische Verbindung der Formel (I) sowie
15 Formaldehyd und mindestens ein Polyamin verwendet werden.



In der obigen Formel (I) stellt der Rest R^1 entweder H oder CH_3 dar. Bevorzugt als phenolische Verbindung der Formel (I) ist m-Kresol.

20 Formaldehyd kann in dem Fachmann üblicherweise bekannten Formen direkt oder aus formaldehydabspaltenden Verbindungen zur Anwendung kommen. Bevorzugt ist Formaldehyd in Form als para-Formaldehyd oder als Formalin-Lösung. Besonders bevorzugt ist Formalin-Lösung.

25 Unter „Polyamin“ wird eine Verbindung verstanden, welche zwei oder mehrere primäre Aminogruppen aufweist. Solche Polyamine sind dem Fachmann auf dem Gebiet der Epoxid- und Polyurethan-Chemie als Vernetzungsmittel bekannt. Besonders geeignet sind:

-Aliphatische Polyamine wie

Ethylendiamin, 1,2- und 1,3-Propandiamin, 2-Methyl-1,2-propandiamin, 2,2-Dimethyl-1,3-propandiamin, 1,3- und 1,4-Butandiamin, 1,3- und 1,5-Pentandiamin, 1,5-Diamino-2-methylpentan (MPMD), 1,6-Hexandiamin, 2,2,4- und 2,4,4-Trimethylhexamethylendiamin, 1,7-Heptandiamin, 1,8-Octandiamin, 4-Aminomethyl-1,8-octandiamin, 1,9-Nonandiamin, 1,10-Decandiamin, 1,11-Undecandiamin, 1,12-Dodecandiamin, Methyl-bis-(3-aminopropyl)amin, 1,3-Diaminopentan (DAMP), 2,5-Dimethyl-1,6-hexamethylendiamin, Diethylentriamin, Triethylentetramin (3,6-Diaza-octamethylendiamin), Tetraethylenpentaamin, Pentamethylenhexamin, Dipropylentriamin, Tripropylentetramin, Tetrapropylenpentaamin, 4,7-Diaza-decamethylen-1,10-diamin sowie Mischungen der vorgenannten Polyamine.

-cycloaliphatische Polyamine wie 1,3- und 1,4-Diaminocyclohexan, 1,2-Diaminocyclohexan(DCH), Bis-(4-aminocyclohexyl)-methan (PACM), Bis-(4-amino-3-methylcyclohexyl)-methan, Bis-(4-amino-3-ethylcyclohexyl)-methan, Bis-(4-amino-3,5-dimethylcyclohexyl)-methan, 1-Amino-3-aminomethyl-3,5,5-trimethylcyclohexan (= Isophorondiamin oder IPDA), 2- und 4-Methyl-1,3-diaminocyclohexan, 1,3- und 1,4-Bis-(aminomethyl)cyclohexan, 1,3-2,5(2,6)-Bis-(aminomethyl)-bicyclo[2.2.1]heptan (NBDA, hergestellt von Mitsui Chemicals), 3(4),8(9)-Bis-(aminomethyl)-tricyclo[5.2.1.0^{2,6}]decan, 3,9-Bis-(3-aminopropyl)-2,4,8,10-tetraoxaspiro[5.5]undecan, 1,3- und 1,4-Xylylendiamin, Octahydro-4,7-methano-indene-2,5-diamin, Octahydro-4,7-methano-indene-1,6-diamin, Ethergruppen-haltige aliphatische Polyamine wie Bis-(2-aminoethyl)ether, 4,7-Dioxadecan-1,10-diamin, 4,9-Dioxadodecan-1,12-diamin und höhere Oligomere davon, Polyoxyalkylen-Polyamine mit theoretisch zwei oder drei Aminogruppen, erhältlich beispielsweise unter dem Namen Jeffamine® (hergestellt von Huntsman Chemicals), sowie Mischungen der vorgenannten Polyamine.

-aromatische Amine wie Toluylendiamin, Phenylendiamin, 4,4-methyldianilin (MDA) sowie Mischungen der vorgenannten Polyamine.

Bevorzugt sind Polyamine ausgewählt aus der Gruppe umfassend DAMP, IPDA, 1,3- und 1,4-Diaminocyclohexan, 1,2-Diaminocyclohexan 1,3- und 1,4-Butandiamin, 1,3- und 1,5-Pentandiamin, MPMD, 1,3-Xylylendiamin,

1,3-Bis-(aminomethyl)cyclohexan, Diethylentriamin, Triethylentetramin (3,6-Diaza-octamethylendiamin), Tetraethylenpentamin, Pentamethylenhexamin, Dipropylentriamin, Tripropylentetramin, Tetrapropylenpentamin, 4,7-Diaza-decamethylen-1,10-diamin, Bis-(4-aminocyclohexyl)-methan, Bis-(4-amino-3-methylcyclohexyl)-methan, 3(4),8(9)-Bis-(aminomethyl)-tricyclo[5.2.1.0^{2,6}]decan sowie Mischungen davon.

Besonders bevorzugt sind die Polyamine ausgewählt aus der Gruppe umfassend 1,3-Xylylendiamin, 1,3-Bis-(aminomethyl)cyclohexan, Diethylentriamin, Triethylentetramin (3,6-Diaza-octamethylendiamin), Tetraethylpentamin, IPDA, 1,2-Diaminocyclohexan, 4,7-Diaza-decamethylen-1,10-diamin sowie Mischungen davon.

Selbstverständlich sind auch Mischungen solcher Polyamine mit
15 anderen Polyaminen oder anderen Aminen möglich.

Die Auswahl der eingesetzten Polyamine beeinflusst stark die Eigenschaften der mit dem offenbarten Verfahren hergestellten Mannichbasen sowie der damit ausgehärteten Epoxid- oder Polyurethan-Systeme.

20 Mannichbasen lassen sich aus phenolischen Verbindungen der Formel (I), Formaldehyd, und Polyaminen herstellen. Die Herstellung von Mannichbasen ist nach üblichen einstufigen Verfahren möglich. Bevorzugt werden jedoch die Mannichbasen nach dem im folgenden beschriebenen zweistufigen Verfahren hergestellt.

25

Ein weiterer Aspekt der vorliegenden Erfindung stellt ein neues zweistufiges Verfahren für die Herstellung von Mannichbasen dar. Dieses erfindungsgemässe Verfahren zur Herstellung einer Mannichbase zeichnet sich dadurch aus, dass in einer ersten Stufe mindestens eine phenolische Verbindung mit Formaldehyd in Gegenwart eines tertiären Amins zur Reaktion gebracht wird und in einer darauf folgenden Stufe mit mindestens einem Polyamin umgesetzt wird.

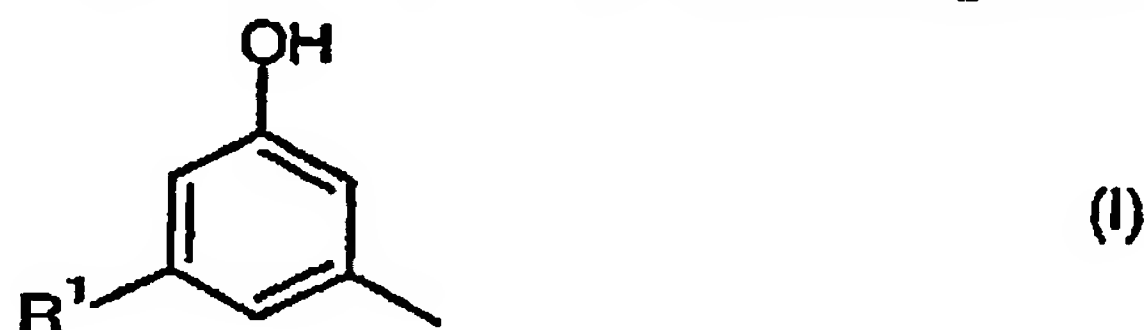
5/16

2003-0002EP

Als phenolische Verbindungen sind insbesondere solche geeignet, welche an o- und / oder p-Stellung zur Phenolgruppe unsubstituierte Positionen aufweisen. Beispiele hierfür sind Hydroxynaphtaline, Polyhydroxynaphtalie, Alkylphenole, Dialkylphenole, verbrückte Phenole, wie beispielsweise
 5 Tetrahydronaphtole. Auch polyphenolische Verbindungen, sowohl einkernige als auch mehrkernige, sind mitumfasst. Beispiele für solche polyphenolische Verbindungen sind Brenzkatechin, Resorcin, Pyrogallol, Phloroglucin, Bisphenol-A, Bisphenol-F.

Besonders geeignet sind phenolische Verbindungen, welche an o- und
 10 p-Stellung zur Phenolgruppe unsubstituierte Positionen aufweisen.

Bevorzugt sind phenolische Verbindung der Formel (I)



wobei R¹ hierbei H oder CH₃ darstellen.

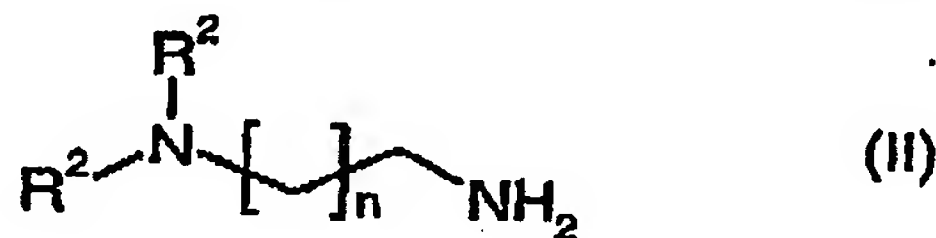
Als besonders bevorzugt gilt m-Kresol, wo in Formel (I) R¹ ein Wasserstoffatom darstellt.

15

Formaldehyd kann in dem Fachmann üblicherweise bekannten Formen direkt oder aus formaldehydabspaltenden Verbindungen zur Anwendung kommen. Bevorzugt ist Formaldehyd in Form als para-Formaldehyd oder als Formalin-Lösung. Besonders bevorzugt ist Formalin-Lösung.

20

Besonders geeignet sind als tertiäre Amine solche, die zusätzlich noch primäre Aminogruppen aufweisen, wie beispielsweise 1-(2-Aminoethyl)-piperazin. Bevorzugt sind tertiäre Amine der Formel (II), in welchen die Reste R² ein C₁-C₆-Alkyl darstellen und n = 1, 2, oder 3 bedeuten:



25

6/16

2003-0002EP

Als R^2 bevorzugt gilt $R^2 = \text{Methyl oder Ethyl}$, insbesondere $R^2 = \text{Methyl}$.
Als n bevorzugt ist $n = 2$.

Es können auch Mischungen von tertiären Aminen eingesetzt werden.
Unter Umständen können zusätzlich in der ersten Stufe auch noch
5 Alkalihydroxide, Erdalkalihydroxide oder Mischungen davon eingesetzt werden.

Vorteilhaft wird in der ersten Stufe der Formaldehyd zu einer Mischung
der phenolischen Komponente und des tertiären Amins zugegeben. Die
Zugabe ist vorteilhaft derart gestaltet, dass unter Kühlung der ebenfalls
10 gekühlte Formaldehyd langsam, beispielsweise tropfenweise, unter Rühren
zugegeben wird, so dass nur ein geringfügiger Temperaturanstieg festgestellt
wird. Es sollte darauf geachtet werden, dass die Temperatur 45° bis 50°C nicht
überschreitet. Nach der Beendigung der Zugabe wird vorteilhaft noch während
circa 1 Stunde die Temperatur auf etwa 45°C gehalten. Weiterhin ist das
15 Arbeiten unter Inertgas empfohlen.

In einer zweiten Stufe wird eine Umsetzung mit mindestens einem
Polyamin durchgeführt. Vorteilhaft wird in der zweiten Stufe langsam,
beispielsweise tropfenweise, das aus der ersten Stufe resultierende Produkt
20 zum Polyamin Stufe unter Rühren zugegeben. Hierbei sollte das Polyamin auf
eine Temperatur von etwa 80°C erwärmt werden. Anschliessend an die
Zugabe wird vorteilhaft unter Stickstoff auf eine Temperatur von etwa 110°C
aufgeheizt. Gleichzeitig wird das Reaktionswasser abdestilliert. Das noch nicht
ausgetriebene Wasser wird vorzugsweise durch Anlegen von Vakuum ab-
25 destilliert.

Die Mannichbase kann sofort, vorzugsweise nach Abkühlung auf
Raumtemperatur als Härter eingesetzt oder abgemischt werden. Die
Mannichbase ist lagerstabil und ändert nicht wesentlich ihre Eigenschaften bei
Lagerung.

30

Die Auswahl der eingesetzten Polyamine beeinflusst stark die
Eigenschaften der mit dem offenbarten Verfahren hergestellten Mannichbasen

sowie der damit ausgehärteten Epoxid- oder Polyurethan-Systeme. Grundsätzlich sind alle dem Fachmann auf dem Gebiet der Epoxid- und Polyurethan-Chemie als Vernetzungsmittel bekannten Polyamine als Polyamin für den Einsatz im erfindungsgemässen Verfahren geeignet.

5

Besonders geeignete Polyamine sind:

-Aliphatische Polyamine wie

Ethylendiamin, 1,2- und 1,3-Propandiamin, 2-Methyl-1,2-propandiamin, 2,2-Dimethyl-1,3-propandiamin, 1,3- und 1,4-Butandiamin, 1,3- und 1,5-Pentandiamin, 1,5-Diamino-2-methylpentan (MPMD), 1,6-Hexandiamin, 2,2,4- und 2,4,4-Trimethylhexamethyldiamin, 1,7-Heptandiamin, 1,8-Octandiamin, 4-Aminomethyl-1,8-octandiamin, 1,9-Nonandiamin, 1,10-Decandiamin, 1,11-Undecandiamin, 1,12-Dodecandiamin, Methyl-bis-(3-aminopropyl)amin, 1,3-Diaminopentan (DAMP), 2,5-Dimethyl-1,6-hexamethyldiamin, Diethylentriamin, 15 Triethylentetramin (3,6-Diaza-octamethyldiamin), Tetraethylenpentamin, Pentamethylenhexamin, Dipropylentriamin, Tripropylentetramin, Tetrapropylpentamin, 4,7-Diaza-decamethylen-1,10-diamin sowie Mischungen der vorgenannten Polyamine.

-cycloaliphatische Polyamine wie 1,3- und 1,4-Diaminocyclohexan, 1,2- 20 Diaminocyclohexan(DCH), Bis-(4-aminocyclohexyl)-methan (PACM), Bis-(4-amino-3-methylcyclohexyl)-methan, Bis-(4-amino-3-ethylcyclohexyl)-methan, Bis-(4-amino-3,5-dimethylcyclohexyl)-methan, 1-Amino-3-aminomethyl-3,5,5-trimethylcyclohexan (= Isophorondiamin oder IPDA), 2- und 4-Methyl-1,3-diaminocyclohexan, 1,3- und 1,4-Bis-(aminomethyl)cyclohexan, 1,3-2,5(2,6)- 25 Bis-(aminomethyl)-bicyclo[2.2.1]heptan (NBDA, hergestellt von Mitsui Chemicals), 3(4),8(9)-Bis-(aminomethyl)-tricyclo[5.2.1.0^{2,6}]decan, 3,9-Bis-(3-aminopropyl)-2,4,8,10-tetraoxaspiro[5.5]undecan, 1,3- und 1,4-Xylyldiamin, Octahydro-4,7-methano-indene-2,5-diamin, Octahydro-4,7-methano-Indene-1,6-diamin, Ethergruppen-haltige aliphatische Polyamine wie Bis-(2-amino- 30 ethyl)ether, 4,7-Dioxadecan-1,10-diamin, 4,9-Dioxadodecan-1,12-diamin und höhere Oligomere davon, Polyoxyalkylen-Polyamine mit theoretisch zwei oder drei Aminogruppen, erhältlich beispielsweise unter dem Namen Jeffamine®

8 / 16

2003-0002EP

(hergestellt von Huntsman Chemicals), sowie Mischungen der vorgenannten Polyamine.

-aromatische Amine wie Toluyldiamin, Phenylldiamin, 4,4 -methyldianilin (MDA) sowie Mischungen der vorgenannten Polyamine.

5

Bevorzugt sind Polyamine ausgewählt aus der Gruppe umfassend DAMP, IPDA, 1,3- und 1,4-Diaminocyclohexan, 1,2-Diaminocyclohexan 1,3- und 1,4-Butandiamin, 1,3- und 1,5-Pentandiamin, MPMD, 1,3-Xylyldiamin, 1,3-Bis-(aminomethyl)cyclohexan, Diethylentriamin, Triethylentetramin (3,6-Di-
10 aza-octamethyldiamin), Tetraethylenpentamin, Pentamethylenhexamin, Di-propylentriamin, Tripropylentetramin, Tetrapropylenpentamin, 4,7-Diaza-decamethylen-1,10-diamin, Bis-(4-aminocyclohexyl)-methan, Bis-(4-amino-3-methylcyclohexyl)-methan, 3(4),8(9)-Bis-(aminomethyl)-tricyclo[5.2.1.0^{2,6}]decan sowie Mischungen davon.

15

Besonders bevorzugt sind die Polyamine ausgewählt aus der Gruppe umfassend 1,3-Xylyldiamin, 1,3-Bis-(aminomethyl)cyclohexan, Diethylentriamin, Triethylentetramin (3,6-Diaza-octamethyldiamin), Tetraethylenpentamin, IPDA, 1,2-Diaminocyclohexan, 4,7-Diaza-decamethylen-1,10-diamin sowie Mischungen davon.

20

Selbstverständlich sind auch Mischungen solcher Polyamine mit anderen Polyaminen oder anderen Aminen möglich.

Mittels des erfindungsgemässen Verfahren hergestellte Mannichbasen weisen sehr niedrige Viskositäten auf. Das Verhältnis $k(\eta_1/\eta_2)$ zwischen
25 Viskosität der Mannichbase hergestellt nach einstufigem Verfahren (η_1) zu der Viskosität der Mannichbase hergestellt nach erfindungsgemässen zweistufigem Verfahren (η_2) ist grösser 1, bevorzugt grösser 2.5, insbesondere grösser 3.

Das zur Bestimmung von η_1 relevante einstufige Verfahren zeichnet
30 sich durch die Zugabe von Formaldehyd zu einer Mischung Polyamin und phenolischer Verbindung aus.

9/16

2003-0002EP

Die erzielte Viskosität der Mannichbase hergestellt nach dem erfindungsgemässen Verfahren hängt stark von der eingesetzten phenolischen Verbindung sowie vom eingesetzten Polyamin ab.

Besonders geeignete Mannichbasen weisen eine Viskosität bei 25°C
5 kleiner als 1000 mPas. Bevorzugte Mannichbasen weisen Viskositäten im Bereich zwischen 200 und 700 mPas auf.

Dem Fachmann ist klar, dass bei dieser Art von Umsetzung in geringem Masse auch noch nicht reagierte Bestandteile im Endprodukt vorhanden sein können.

10 Die nach dem erfindungsgemässen Verfahren hergestellte Mannichbase weisen nebst sekundären auch primäre Aminogruppen auf.

Weiterhin konnte gefunden werden, dass nach diesem Verfahren Mannichbasen hergestellt werden können, die keinen oder zumindest einen geringen Anteil an mehrkernigen Oligomeren aufweisen. Bevorzugt ist der
15 Oligomerenanteil kleiner als 20 Gewichts-%, insbesondere kleiner als 10 Gewichts-% bezogen auf das Gewicht der Mannichbase.

Ebenso können mit diesem Verfahren Mannichbasen hergestellt werden, die einen sehr geringen Anteil an nicht reagierten phenolischen Verbindungen enthalten. Vorteilhaft ist, wenn die Mannichbase weniger als 1
20 Gewichts-%, insbesondere weniger als 0.5 Gewichts-%, bevorzugt weniger als 0.1 Gewichts-%, an nicht reagierter phenolischer Verbindung bezogen auf das Gewicht der Mannichbase aufweist.

Die erfindungsgemässen Mannichbasen sowie die aus dem erfindungsgemässen Verfahren resultierenden Mannichbasen finden beispiels-
25 weise Einsatz als Härter in der Härterkomponente von zweikomponentigen Epoxid- oder Polyurethansystemen. Die Mannichbasen können hier direkt oder als Bestandteile der Härterkomponente eingesetzt werden.

Besonders bevorzugt werden die Mannichbasen eingesetzt als Härter in zweikomponentigen Epoxidharz-Systemen, insbesondere in zweikomponen-
30 tigen Epoxidharz-Klebstoffen.

Die mit diesen Mannichbasen gehärteten zweikomponentigen Epoxid- oder Polyurethansysteme und die daraus erhaltenen Produkte weisen sehr vorteilhafte Eigenschaften auf.

Beispiele

Die im Folgenden genannten Beispiele dienen zur Veranschaulichung der Erfindung.

5

Beispiel einer zweistufigen Mannichbasenherstellung

Herstellung 1. Stufe

Die phenolische Verbindung wurde in einem Glaskolben vorgelegt und mit tertiärem Amin versetzt. Das Gemisch wurde auf 20°C gekühlt und dann
10 wurde langsam und unter Kühlung kalte Formalinlösung (36.5 Gew.-% in Wasser) zugetropft. Es trat eine deutliche Wärmetönung auf. Die Innentemperatur wurde zwischen 40°C und 45°C gehalten. Nach der Beendigung der Zugabe wurde noch während 1 Stunden bei 40 – 45°C gerührt. ©

15

Herstellung 2. Stufe

Das in Tabelle 1 angegebene Polyamin wurde im Reaktor bei RT unter Stickstoff vorgelegt, auf 80°C erwärmt und das aus der ersten Stufe resultierende Zwischenprodukt unter Rühren langsam zugegossen. Es trat eine
20 milde Wärmetönung auf. Unter Stickstoff wurde aufgeheizt auf ca. 110°C und gleichzeitig das Reaktionswasser unter Normaldruck abdestilliert. Nach 80% der theoretischen Menge Reaktionswasser wurde Vakuum angelegt und bis zur theoretischen Wassermenge abdestilliert.

25

Beispiel einer einstufigen Mannichbasenherstellung

Das in Tabelle 1 angegebene Polyamin, gegebenenfalls vorhandene tertiäre Amin sowie die phenolische Verbindung wurden vorgelegt. Unter Kühlung wurde bei einer Temperatur von 20 bis 30°C eine kalte Formalinlösung (36.5 Gew.-% in Wasser) zugetropft. Es trat eine erhebliche
30 Wärmetönung auf. Unter Stickstoff wurde aufgeheizt auf ca. 110°C und gleichzeitig das Reaktionswasser unter Normaldruck abdestilliert. Nach 80% der theoretischen Menge Reaktionswasser wurde Vakuum angelegt und bis zur theoretischen Wassermenge abdestilliert.

Mannichbase: B1													
Phenolische Verbindung	B1	B2	B3	B4	B5	B6	B7	B8	B9	B10	B11	B12	B13
m-Kresol (g)	108	108	108	108	108	108	108	24	24	24	24	24	
3,5-Xylenol (g)													
Tertiäres Amin													
Dimethylaminopropylamin (g)	102	102	102	102	102	102	102	22	22	22	22	22	
1-(2-Aminoethyl)piperazin (g)													
Formalin (36.5% aq) (g)	198	198	198	198	198	198	198	54	54	54	54	54	129
Polyamin													
MXDA (g)	408							119					
TMD (g)		475											
IPD (g)			511										
DCH (g)				342						100	55		342
PACM(g)					618								
Laromin C 260 (g)													
DETA (g)							714						
							309					90	
Anzahl Stufen	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
Viskosität (mPas)*	772	291	3272	466	18810	14180	368	571	296	501	358	288	2036
													497

Tabelle 1. Beispiele für Mannichbasen.* gemessen als Abmischung mit 5 Gew.-% Beschleuniger Tris-(2,4,6-dimethylamino-methyl)-phenol (Araldite HY-960, Vanico).

12 / 16

2003-0002EP

Beispiel der Verwendung einer Mannichbasen mit Epoxidharzen

Verschiedene Mannichbase wurden, gegebenenfalls in Kombination mit zusätzlichen Polyaminen als Härter mit einer Epoxidharz-Komponente bestehend aus 85% Bisphenol-A-Diglydiylether (kommerziell erhältlich von Vantico als Araldite GY-250) und 15% Trimethylolpropan-Triglycidylether bei 20 bis 23°C und 50% relativer Luftfeuchtigkeit manuell gemischt und während 7 Tagen bei diesen Bedingungen ausgehärtet.

Die Zugfestigkeit, der E-Modul sowie die Bruchdehnung wurde an Prüfkörpern, welche bei 23°C und 50 % relativer Luftfeuchtigkeit während 7 Tagen ausgehärtet wurden, nach ISO 527 mit einer Zuggeschwindigkeit von 5 mm/min bestimmt

Die Topfzeit wurde von einer 100g- Mischung in einem isolierten zylindrischen Becher bei 23°C mittels Geltimer bestimmt.

Härterzusammensetzungen	H1 (g)	H2 (g)	H3 (g)	H4 (g)
B2 (g)	95			
B7		95		
B10				47.5
B12			47.5	
DCH			47.5	
DETA				47.5
Tris-(2,4,6-dimethylaminomethyl)-phenol	5	5	5	5
Viskosität (mPas)	291	368	30	30
Ergebnisse nach Aushärtung mit Harzkomponente				
Zugfestigkeit (MPa)	18	31	10	41
E-Modul (MPa)	3567	3581	3830	4012
Bruchdehnung (%)	0.48	0.88	0.25	1.05
Topfzeit bei 25°C (min)	40	20	55	27

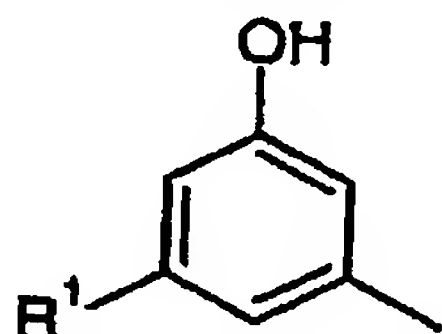
Tabelle 2. Verwendung von Mannichbase in Epoxidharzzusammensetzungen

15

Die Resultate aus Tabelle 2 zeigen, dass die Mannichbasen geeignet sind als Härter für Epoxidharze.

Patentansprüche

1. Mannichbase, dadurch gekennzeichnet, dass zu deren Herstellung mindestens eine phenolische Verbindung der Formel (I)



(I)

mit R¹ = H oder CH₃,

5

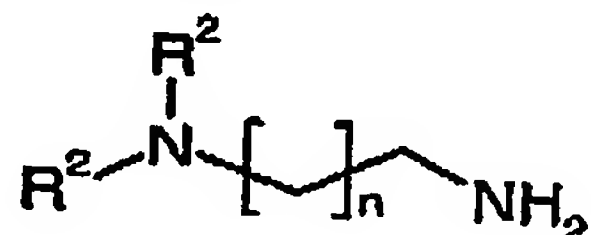
sowie Formaldehyd und mindestens ein Polyamin verwendet werden.

2. Mannichbase gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass zu deren Herstellung in einer ersten Stufe mindestens eine phenolische Verbindung der Formel (I) mit Formaldehyd in Gegenwart eines tertiären Amins zur Reaktion gebracht wird und in einer darauf folgenden Stufe mit mindestens einem Polyamin umgesetzt wird.

10

3. Mannichbase gemäss Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass das tertiäre Amin die Formel (II) aufweist

15



(II)

mit R² = C₁-C₆-Alkyl und n = 1, 2, oder 3.

4. Mannichbase gemäss einem der Ansprüche 2 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass in der ersten Stufe der Formaldehyd zu einer Mischung der phenolischen Verbindung der Formel (I) und des tertiären Amins zugegeben wird.

20

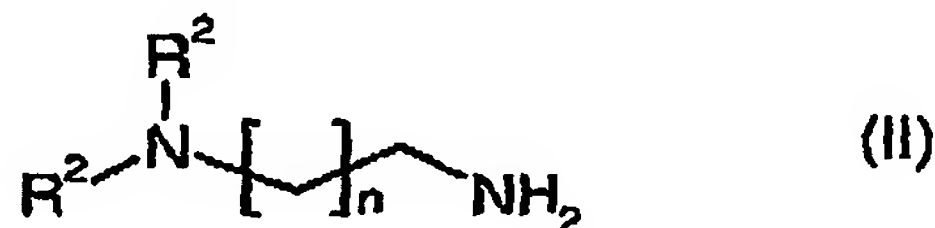
5. Mannichbase gemäss einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass in Formel (I) R¹ = H ist.

25

14 / 16

2003-0002EP

6. Mannichbase gemäss einem der Ansprüche 3 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass in Formel (II) $R^2 = CH_3$ ist.
7. Mannichbase gemäss einem der Ansprüche 3 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass in Formel (II) $n = 2$ ist.
8. Mannichbase gemäss einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Viskosität bei 25°C kleiner als 1000 mPas ist, insbesondere im Bereich zwischen 200 und 700 mPas liegt.
9. Verfahren zur Herstellung einer Mannichbase, dadurch gekennzeichnet, dass in einer ersten Stufe mindestens eine phenolische Verbindung mit Formaldehyd in Gegenwart eines tertiären Amins zur Reaktion gebracht wird und in einer darauf folgenden Stufe mit mindestens einem Polyamin umgesetzt wird.
10. Verfahren zur Herstellung einer Mannichbase gemäss Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass in der ersten Stufe der Formaldehyd zu einer Mischung der phenolischen Verbindung und des tertiären Amins zugegeben wird.
11. Verfahren zur Herstellung einer Mannichbase gemäss einem der Ansprüche 9 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass das tertiäre Amin die Formel (II) aufweist



mit $R^2 = C_1$ - C_6 -Alkyl und $n = 1, 2$, oder 3.

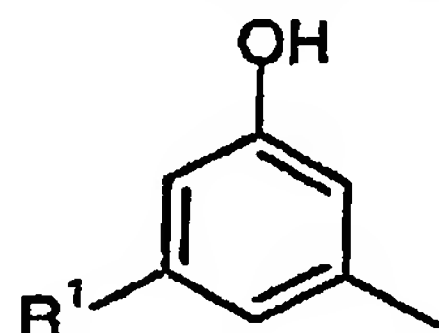
12. Verfahren zur Herstellung einer Mannichbase gemäss Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass in Formel (II) $R^2 = CH_3$ ist.

15 / 16

2003-0002EP

13. Verfahren zur Herstellung einer Mannichbase gemäss Anspruch 11 oder Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, dass in Formel (II) $n = 2$ ist.

14. Verfahren zur Herstellung einer Mannichbase gemäss einem der Ansprüche 9 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass die phenolische Verbindung eine phenolische Verbindung der Formel (I)



(I)

mit $R^1 = H$ oder CH_3 , ist.

15. Verfahren zur Herstellung einer Mannichbase gemäss Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, dass in Formel (I) $R^1 = H$ ist.

16. Härterkomponente für zweikomponentige Epoxid- oder Polyurethansysteme, dadurch gekennzeichnet, dass diese Härterkomponente eine Mannichbase gemäss einem der Ansprüche 1 bis 8 enthält.

17. Verwendung einer Mannichbase gemäss einem der Ansprüche 1 bis 8 als Härter für Epoxid- oder Polyurethansysteme.

18. Epoxid- oder Polyurethansysteme, welche mindestens eine Mannichbase gemäss einem der Ansprüche 1 bis 8 enthalten.

19. Epoxid- oder Polyurethansysteme, welche mindestens eine Mannichbase enthalten, welche nach einem Verfahren gemäss einem der Ansprüche 9 bis 15 erhalten werden.

20. Ausgehärtete Produkte, welche aus einem Epoxid- oder Polyurethansystem gemäss Anspruch 19 oder 20 erhalten wurden.

16 / 16

2003-0002EP

Zusammenfassung

Es sind neuartige Mannichbasen beschrieben zu deren Herstellung mindestens eine phenolische Verbindung der Formel (I) sowie Formaldehyd und mindestens ein Polyamin verwendet werden.

- 5 Weiterhin wird ein zweistufiges Verfahren zur Herstellung von Mannichbasen offenbart, welches zu Mannichbasen mit niedriger Viskosität führt.

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:



BLACK BORDERS

☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**

☐ **FADED TEXT OR DRAWING**

☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**

☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**

☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**

☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**

☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**

☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**

☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.